一价铜离子掺杂无铅钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 对晶体结构和电学性能影响第一性原理模拟研究

潘炀烜 [1,2] 刘义保 [1,2,3] 魏强林 [1,2] 张子雄 [1,2] 李凯旋 [1,2]
1（东华理工大学核技术应用教育部工程研究中心 江西 南昌 330013）
2（东华理工大学核科学与工程学院，江西 南昌 330013）
3（江西省核辐射探测及应用工程技术研究中心，江西 南昌 330013）

摘要 无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 作为环境友好型材料受到了核辐射探测领域的广泛关注，实验上发现对 $Cs_2AgBiBr_6$ 进行 Cu^+ 掺杂能够显著提高材料稳定性与光电转换率。目前 Cu^+ 掺杂 $Cs_2AgBiBr_6$ 的影响还未得到理论系统研究，本文基于第一性原理，采用密度泛函，开展了 Cu^+ 掺杂 $Cs_2AgBiBr_6$ 对结构和电学性能影响的模拟研究。研究结果表明，Cu^+ 掺杂会提高 $Cs_2AgBiBr_6$ 的稳定性。掺杂形成的 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 与原始材料 $Cs_2AgBiBr_6$ 皆为间接带隙半导体，并随着 Cu^+ 掺杂比例提高能带间隙会显著缩短。根据态密度图分析，能带间隙缩短是由于 Cu^+ 掺杂会导致由 Bi6p 轨道主导的导带底部下移。$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 相比 $Cs_2AgBiBr_6$ 具有更高的稳定性与更优的电学性能，可作为半导体辐射探测器的候选材料。

关键词 第一性原理计算；$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$；核辐射探测；电子结构；Cu^+ 掺杂；
中图分类号 TL81
DOI:

First-principles simulation study on the impact of monovalent Cu ion doping on the crystal structure and electrical properties of lead-free perovskite $Cs_2AgBiBr_6$

Pan Yangxuan [1,2] LIU Yibao[1,2,3] Wei Qianglin[1,2] Zhang Zixiong[1,2] Li Kaixuan[1,2]
1(*Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education (East China University of Technology), Nanchang, 330013*)
2(*School of Nuclear Science and Engineering, East China University of Technology, Nanchang, 330013*)
3(*Engineering Technology Research Center of Nuclear Radiation Detection and Application，Nanchang, 330013)*)

Abstract **[Background]**: The lead-free double perovskite $Cs_2AgBiBr_6$ has garnered extensive attention in the field of nuclear radiation detection as an environmentally friendly material. Experimental observations have revealed that doping $Cs_2AgBiBr_6$ with Cu^+ significantly enhances the material's stability and photoelectric conversion efficiency. **[Purpose]**:The study aims to investigate the impact of Cu^+ doping on the crystal structure and electrical properties of $Cs_2AgBiBr_6$.**[Methods]**: Using first-principles calculations based on density functional theory, a simulation study was conducted to explore the effects of Cu^+ doping on the structure and electrical properties of $Cs_2AgBiBr_6$.**[Results]**: The

教育部核技术应用教育部工程研究中心开放基金资助项目（HJSJYB2021-9），国家自然基金资助项目（11965001），东华理工大学博士启动基金资助项目（DHBK2021005） 资助
第一作者：潘炀烜，男，1998 年出生，2021 年毕业于三峡大学，现为硕士研究生，研究领域为辐射探测。
通讯作者：刘义保，E-mail: ybliu@ecut.edu.cn
收稿日期：20XX-00-00，修回日期：20XX-00-00
Supported by Fund of Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education (Grant No. HJSJYB2021-9), National Natural Science Foundation Fund (11965001), Doctoral Project of East China University of Technology (Grant No. DHBK2021005)
First author: PAN Yangxuan ,male, born in 1998, graduated from China Three Gorges University in 2021, master student, focusing on radiation detection
Corresponding author: LIU Yibao, E-mail: ybliu@ecut.edu.cn

results indicate that Cu^+ doping enhances the stability of $Cs_2AgBiBr_6$. The $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ compounds formed by doping, as well as the original $Cs_2AgBiBr_6$ material, exhibit an indirect bandgap semiconductor behavior. The bandgap significantly narrows with an increase in the Cu^+ doping ratio. Analysis of the density of states (DOS) suggests that the bandgap narrowing is attributed to the downward shift of the conduction band minimum dominated by Bi 6p orbitals due to Cu^+ doping.**[Conclusions]**: $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ exhibits higher stability and superior electrical properties compared to $Cs_2AgBiBr_6$. It emerges as a promising candidate material for semiconductor radiation detectors.

Key words First-principles calculations, $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$, Electronic structure, Cu^+ Doping

钙钛矿材料由于优异的光电性能被广泛应用于太阳能电池[1-3]、发光二级管[4-6]和核辐射探测[7-9]等领域。钙钛矿材料不仅满足半导体辐射探测器的所有要求:高载流子迁移率、长载流子寿命和低缺陷密度，并且相比于其他半导体材料，钙钛矿材料具有容易调节的带隙和低成本大规模单晶合成等优点，已成为辐射探测器半导体材料中的研究热点。在 2013 年，卤化含铅钙钛矿 $CsPbBr_3$ 被建议作为 X 射线和 γ 射线的辐射探测器半导体材料[10]，报道中的 $CsPbBr_3$ 是一种直接带隙半导体，拥有高衰减系数、高光电响应和高载流子寿命积。此外，$CsPbBr_3$ 单晶对 X 射线响应明显，其对 X 射线的信号分辨率与商业上的碲锌镉（CZT）相当。张育育[11]等人通过模拟卤化含铅钙钛矿 $MAPbBr_3$ 对 X 射线的成像，发现在 20 keVX 射线下 $MAPbBr_3$ 的空间分辨率与商用 CsI 相媲美。2016 年，Yakunin[12]首次报道了由卤化含铅钙钛矿单晶 $FAPbI_3$ 制成 γ 射线辐射探测器。之后，各种钙钛矿单晶被证明可以用于 γ 射线的检测，并且对于 662 keVγ 射线的能量分辨率逐年提高。2017 年，由 Wei[13]等人使用有机-无机杂化含铅钙钛矿 $MAPbBr_{2.94}Cl_{0.06}$ 单晶制备的辐射探测器对 662 keVγ 射线能量分辨率达到 6.5%，2018 年，He[14]等人使用 $CsPbBr_3$ 单晶制备的辐射探测器对 662 keVγ 射线能量分辨率提升至 3.8%，2021 年，He[15]等改进 $CsPbBr_3$ 辐射探测器，将 $CsPbBr_3$ 辐射探测器对 662 keVγ 射线能量分辨率提升至 1.4%。

卤化含铅钙钛矿材料在辐射探测领域取得了巨大的成就，但由于铅元素存在的固有毒性限制了材料工业化的应用。最近双钙钛矿 $A_2B^+B^{3+}X_6$($A=Cs^+$，Rb^+，MA^+；$B^+=Na^+$，K^+，Ag^+；$B^{3+}=Bi^{3+}$，Sb^{3+}；X=Cl，Br，I)由于其长久的稳定性、可调节的带隙、对环境的友好性和良好的光电性能而引起了研究人员极大的兴趣[16]。全无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 是目前非常有前途的光电材料，它拥有优异光电性能、良好的稳定性、较高的载流子寿命积[17]，$Cs_2AgBiBr_6$ 单晶与多晶晶片已被用于 X 射线和 γ 射线辐射检测。目前基于无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 单晶制成的辐射探测器对 59.5 keVγ 射线的能量分辨率为 13.91%[18]，对比卤化含铅钙钛矿制成辐射探测器还存在不小差距。

对于双钙钛矿而言，材料的元素组成对于晶体结构稳定性与电学性能非常重要。因此可通过引入其他元素进行离子掺杂从而改变材料的晶体结构稳定性与电学性能。Jiao 等人[19]基于第一性原理模拟研究 In^{3+} 与 Sb^{3+}掺杂对 $Cs_2AgBiBr_6$ 的影响，模拟结构表明 $Cs_2AgBiBr_6$ 在引入 In^{3+}或 Sb^{3+}后会材料晶格结构发生改变。Pantaler 等人[20]对无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 进行 In^{3+}掺杂实验，实验结果表明 In^{3+}会导致 $Cs_2AgBiBr_6$ 能带从 1.94 eV 降为 1.85 eV，掺杂产物 $Cs_2AgBi_{0.25}In_{0.75}Br_6$ 为直接带隙半导体，而本征材料 $Cs_2AgBiBr_6$ 是间接带隙半导体。Chen 等人[21]利用第一性原理研究了 Rb^+掺杂取代对无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 的影响，研究表明 Rb^+掺杂能够提高无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 稳定性，拓宽可见光和红外区域的光吸收。上述模拟与实验说明引入其他金属元素能够有效提高无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 晶体结构稳定性与电学性能。

铜是一种常见环境友好型元素，其含量丰富成本低廉。在卤化钙钛矿掺杂中 Cu^+应用十分广泛，较小的离子使得 Cu^+在对钙钛矿掺杂过程中可以灵活调节材料的晶体结构提高稳定性。De[22]等人发现在在热注入合成 $CsPbCl_3$ 的过程中，加入适量的 $CuCl_2$ 可以导致 Cu^+掺杂到纳米碳化物中，从而纠正了晶体的八面体畸变，进而提高了 $CsPbCl_3$ 的性能。Cu^+掺杂对钙钛矿光电性能提高也具有重要影响，最近麻星宇等人[23]制备了由 Cu^+掺杂无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 形成的太阳能电池，实验结果表明 Cu^+能够显著提高太阳能电池薄膜的质量，并且光电转换效率比原始太阳能电池提高 52%。该实验说明 Cu^+掺杂能够提高无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 晶体的稳定性、光吸收能力、载流子迁移率。对于辐射探测材料而言，材料的稳定性与电学性能对能量分辨率有着重要影响。据目前已有报道而言，目前 Cu^+掺杂对无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 影响未得到系统性研究，因此本论文采用第一性原理方法计算分析 Cu^+掺杂无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 对原始材料晶体结构、电学性能影响。

1　计算方法

基于密度泛函理论（Density functional theory，DFT）的第一性原理，采用 VASP(Vienna ab initio Simulation Package)程序[24]对 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 进行晶体结构优化。其中电子与电子之间的相互作用采用广义梯度近似 GGA（Generalized Gradient Approximation）下的 PBE（Perdew-Burke-Ernzerhof）泛函[25]描述。电子与原子核之间的相互作用采用投影缀加平面波 PAW（Projector-Augmented-Wave)赝势[26]描述。其中 Cs^+、Ag^+、Cu^+、Bi^{3+}、Br^-的价电子态分别为 $5s^25p^66s^1$、$4d^{10}5s^1$、$4d^{10}4s^1$、$6s^26p^3$、$3s^23p^5$。

在 VASP 的自洽计算中，平面波截断能设置为 500 eV，能量与力的收敛阈值分别为设置为 10^{-5} eV/atom 和 10^{-3} eV/nm，高斯展宽因子设置为 0.05，布里渊区设置为 9×9×9 的 k 网格点。能带计算中的布里渊区路径为 W(0.000，0.250，0.750)-L(0.500，0.500，0.500)-G(0.000，0.000，0.000)-X(0.500，0.000，0.500)-W(0.500，0.250，0.750)-K(0.375，0.375，0.750)。

在能带计算中，由于 PBE+SOC 方法与杂化泛函 HSE06 方法计算量大，计算周期长，而本文关注的是 Cu^+掺杂对 $Cs_2AgBiBr_6$ 电学性质影响的变化趋势，并不需要准确的计算 $Cs_2AgBiBr_6$ 带隙值，PBE 泛函方法本身能够准确的预估带隙变化趋势，而使用 PBE、PBE+SOC、HSE06 方法计算的能带变化趋势相似，不同的方法仅影响带隙值[27-29]。因此本文采用 GGA-PBE 泛函方法对能带和态密度进行计算。

2　Cu^+掺杂对无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 结构影响

2.1　稳定性

对于双钙钛矿 $A_2B^+B^{3+}X_6$ 钙钛矿结构的稳定性通常用两个代表性参数来估计:容差因子 t 和八面体因子 μ[30]:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}\left(\frac{r_{B^+} + r_{B^{3+}}}{2} + r_X\right)} \tag{1}$$

$$\mu = \frac{r_{B^+} + r_{B^{3+}}}{2r_X} \tag{2}$$

其中r_A、r_{B^+}、$r_{B^{3+}}$、r_X分别是双钙钛矿中 A、B^+、B^{3+}、X 的离子半径。如果要形成稳定的钙钛矿结构，容差因子 t 需要满足 0.75≤t≤1.11[31]，八面体因子 μ 需要满足 0.44≤μ≤0.90[31]。根据计算 $Cs_2AgBiBr_6$、$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$、$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$、$Cs_2CuBiBr_6$ 如表 1 所示。

表 1　无铅双钙钛矿 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的容差因子和八面体因子
Table 1　Tolerance factor and octahedral factor of lead-free double perovskite $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$

材料 Material	容差因子 tolerance factor	八面体因子 octahedral factor
$Cs_2AgBiBr_6$	0.82	0.60
$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$	0.83	0.58
$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$	0.86	0.54
$Cs_2CuBiBr_6$	0.87	0.52

显然，$Cs_2AgBiBr_6$、$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$、$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$、$Cs_2CuBiBr_6$ 的 t 和 μ 值符合钙钛矿结构稳定性的要求，说明 Cu^+掺杂不会破坏 $Cs_2AgBiBr_6$ 钙钛矿结构的稳定性。

2.2　掺杂形成能

$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$ 与 $Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$ 的掺杂形成能可以通过公式（3）（4）计算得到:

$$\Delta E_1 = E_{(Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6)} - E_{(Cs_2AgBiBr_6)} + u_{(Ag)} - u_{(Cu)} \tag{3}$$

$$\Delta E_2 = E_{(Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6)} - E_{(Cs_2AgBiBr_6)} + u_{(Ag)} - u_{(Cu)} \tag{4}$$

其中$E_{(Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6)}$、$E_{(Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6)}$是指掺杂晶体 $Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$、$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$达到稳定结构下的最低能量，$E_{(Cs_2AgBiBr_6)}$是指原始晶体 $Cs_2AgBiBr_6$ 达到稳定结构下的最低能量，$\mu_{(Ag)}$是指 Ag 的化学势能，$\mu_{(Cu)}$是指 Cu 的化学势能。经过计算，$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$ 与 $Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$ 的如表 2 所示。

表 2 无铅双钙钛矿 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的掺杂形成能

Table 2 Doping formation energy of lead-free double perovskite $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$

材料 Material	掺杂形成能 Doping formation energy / eV
$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$	-0.438
$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$	-1.569

形成能为负值，说明 $Cs_2AgBiBr_6$ 在 Cu^+掺杂过程中的化学反应是放热过程，可以在没有外部能量的情况下自发发生。这表明 Cu^+掺形成 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的晶体结构比原始晶体 $Cs_2AgBiBr_6$ 具有更高的稳定，这与麻星宇等人[23]实验结果相符合，实验中 $Cs_2AgBiBr_6$ 与 Cu^+掺杂的 $Cs_2AgBiBr_6$ 作为钙钛矿太阳能电池（Perovskite Solar Cells）在 30%的相对湿度和室温下环境下进行光电转换效率(Electron Conversion Efficiency)测试，31 天后 $Cs_2AgBiBr_6$ PSCs 归一化的 PCE 从 100%降为了 85%，而 Cu^+掺杂 $Cs_2AgBiBr_6$ PSCs 归一化的 PCE 从 100%降为 94%，也就是说 Cu^+掺杂可以提高 $Cs_2AgBiBr_6$ 的稳定性。

2.3 晶格参数

$Cs_2AgBiBr_6$ 和 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 都是具有高度对称立方晶系，其中 $Cs_2AgBiBr_6$ 和 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 优化后的结构模型如图 1 所示，其中 Cu^+掺杂取代 Ag^+的方式为随机取代。其中 $Cs_2AgBiBr_6$ 结构模型如图 1（a）所示，优化后的 $Cs_2AgBiBr_6$ 超胞中包含 8 个 Cs 原子、4 个 Ag 原子，4 个 Bi 原子，24 个 Br 原子。优化后的 $Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$ 结构模型如图 1（b）所示，优化后的 $Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$ 超胞中包含 8 个 Cs 原子、3 个 Ag 原子、1 个 Cu 原子、4 个 Bi 原子，24 个 Br 原子。$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$ 结构模型如图 1（c）所示，优化后的 $Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$ 超胞中包含 8 个 Cs 原子、1 个 Ag 原子、3 个 Cu 原子、4 个 Bi 原子，24 个 Br 原子。$Cs_2CuBiBr_6$ 结构模型如图 1（d）所示，优化后的 $Cs_2CuBiBr_6$ 超胞中包含 8 个 Cs 原子、4 个 Cu 原子、4 个 Bi 原子，24 个 Br 原子。

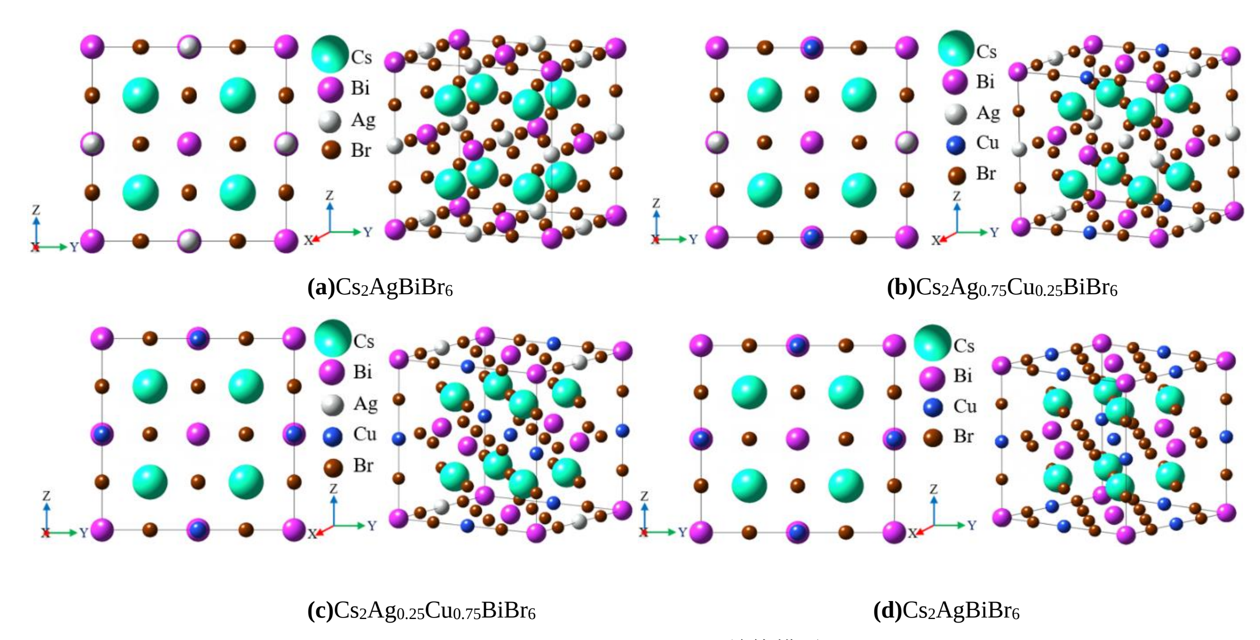


图 1 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 结构模型

Fig.1 Structural model of $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$

经计算优化后的晶体参数如表 3 所示，表中还提供了他人报道 $Cs_2AgBiBr_6$ 与 $Cs_2CuBiBr_6$ 晶格参数的计算值与实验值，本文计算的 $Cs_2AgBiBr_6$ 与 $Cs_2CuBiBr_6$ 晶格参数与他人计算的晶格参数符合良好。但与报道晶格参数实验值相比，经优化计算后的结果会略大于实验值，这是由于 GGA-PBE 泛函本身会高估材料的晶格参数。对比 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 与 $Cs_2AgBiBr_6$ 优化后的结构晶格参数，可知 $Cs_2AgBiBr_6$ 在进行 Cu^+ 掺杂后会导致晶格参数减小，其原因是由于 Ag^+ 被半径更小的 Cu^+ 取代导致。

表 3　由 GGA-PBE 泛函无铅双钙钛矿 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的晶格参数

Table 3　The calculated lattice parameter of double Lead-free perovskites $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ using GGA-PBE functional

材料 Material	晶相 Phase	晶格参数 Lattice Parameter / Å	参考文献 Reference
$Cs_2AgBiBr_6$	Cubic	11.465	
		11.483	[32]
		11.462	[33]
		11.271	[34]
$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$	Cubic	11.401	
$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$	Cubic	11.256	
$Cs_2CuBiBr_6$	Cubic	11.170	
		11.190	[28]
		11.188	[29]

2.4　弹性常数

材料的力学行为可以用弹性模量来解释，弹性常数决定了直接相关的弹性模量。晶体的弹性常数可以用 6×6 的对称矩阵来描述[35]，对于立方系晶体只有三个独立的弹性常数（C11、C12 和 C44）。弹性常数可以用于 Bardeen 和 Shockley[36]提出的形变势理论来预估载流子迁移率。$Cs_2AgBiBr_6$ 与 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 弹性常数如表 4 所示，随着 Cu^+ 掺杂比例提高 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 弹性常数会相应增加。根据形变势理论，较大的弹性常数会提供更高的载流子迁移率。

表 4　由 GGA-PBE 泛函计算双钙钛矿 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的弹性常数

Table 4　The calculated elastic constant of double perovskites $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr6$ using GGA-PBE functional

	$Cs_2AgBiBr_6$	$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$	$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$	$Cs_2CuBiBr_6$
C11	32.71	33.40	33.70	33.86
C12	13.00	13.41	15.50	14.60
C44	7.21	7.88	9.43	10.38

3　Cu^+ 掺杂对无铅双钙钛矿 $Cs_2AgBiBr_6$ 电学性能的影响

3.1　能带分析

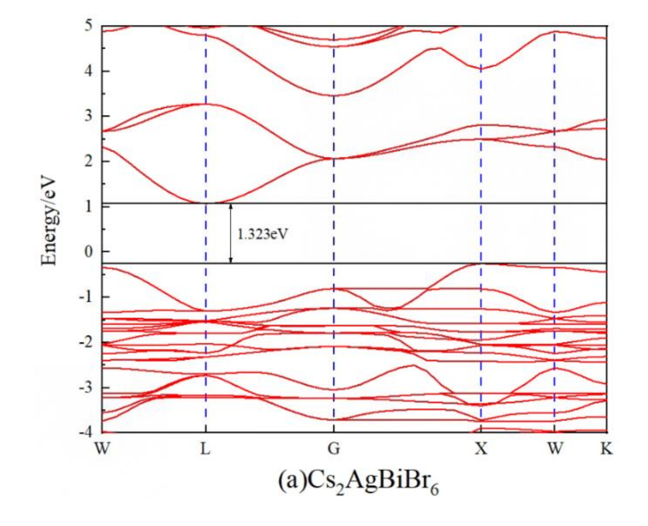
材料的电子状态对材料的电学性能有着重要影响，能带是表示电子状态概念的一种。能带很大程度决定了材料的电学性能。在能带结构中，处于费米能级上方的能带被称为导带，处于费米能级下方的能带称为价带。导带底部与价带顶部之间宽度被称为带隙，不同带隙可将材料分为绝缘体、半导体、导体，材料带隙的不同会导致不同的电学特性，这些特性对于在材料的技术和商业应用具有深远的影响。

为了研究 Cu^+掺杂对 $Cs_2AgBiBr_6$ 电学性能的影响，本文通过 PBE-GGA 泛函计算了 $Cs_2AgBiBr_6$ 与 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的能带。计算的带隙值如表 5 所示，由表可知，随着 Cu^+浓度的增加，$Cs_2AgBiBr_6$ 的带隙会逐渐减小，掺杂材料拥有更小的带隙值说明 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 材料相比本征 $Cs_2AgBiBr_6$ 材料具有更优的电学性能与更高载流子运输能力。$Cs_2AgBiBr_6$、$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 能带如图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)、图 2(d) 所示，由能带图可以看出，$Cs_2AgBiBr_6$ 在引入 Cu^+掺杂后，会使 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 导带底部显著下降而导致带隙减小。能带图中 $Cs_2AgBiBr_6$ 与 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的导带最小值与价带最大值在 K 空间位置不同，可知 $Cs_2AgBiBr_6$ 和 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 都是具有间接带隙的半导体材料，Cu^+离子掺杂并不会改变 $Cs_2AgBiBr_6$ 带隙类型。$Cs_2AgBiBr_6$、$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的价带顶部略低于费米能级，说明本征材料与掺杂材料都具有 P 型半导体的特性。

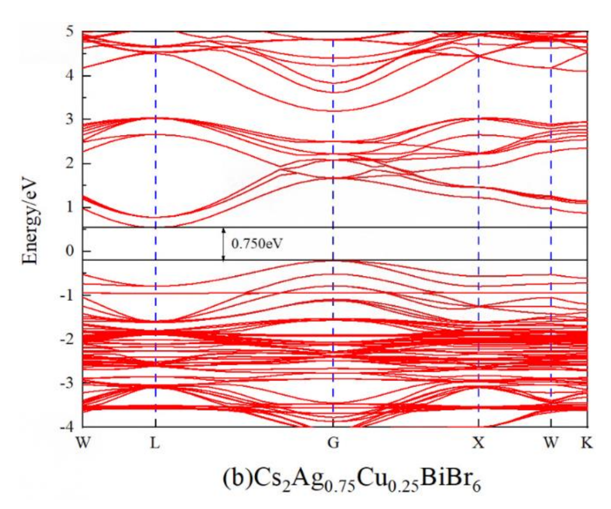
表 5 由 GGA-PBE 泛函计算双钙钛矿 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的带隙

Table 5 The calculated band gap of double perovskites $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ using GGA-PBE functional

材料 Material	带隙 Band gap / eV	参考文献 Reference
$Cs_2AgBiBr_6$	1.323	
	1.350	[32]
	1.410	[27]
$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$	0.750	
$Cs_2Ag_{0.25}Cu_{0.75}BiBr_6$	0.645	
$Cs_2CuBiBr_6$	0.627	
	0.630	[28]
	0.510	[37]



(a)$Cs_2AgBiBr_6$



(b)$Cs_2Ag_{0.75}Cu_{0.25}BiBr_6$

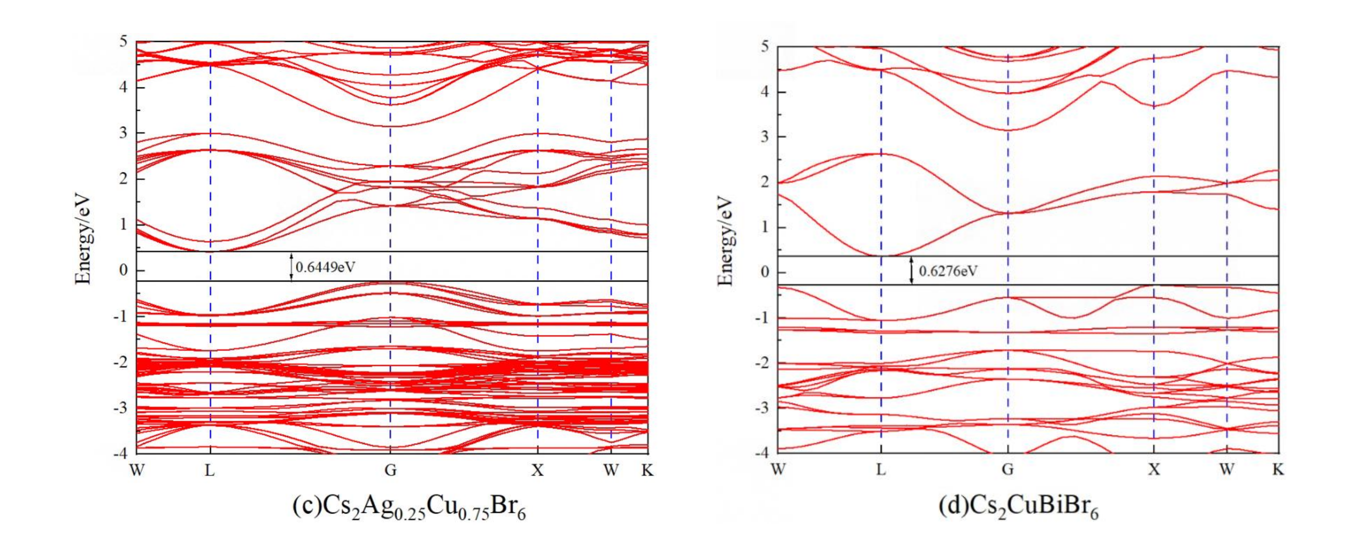
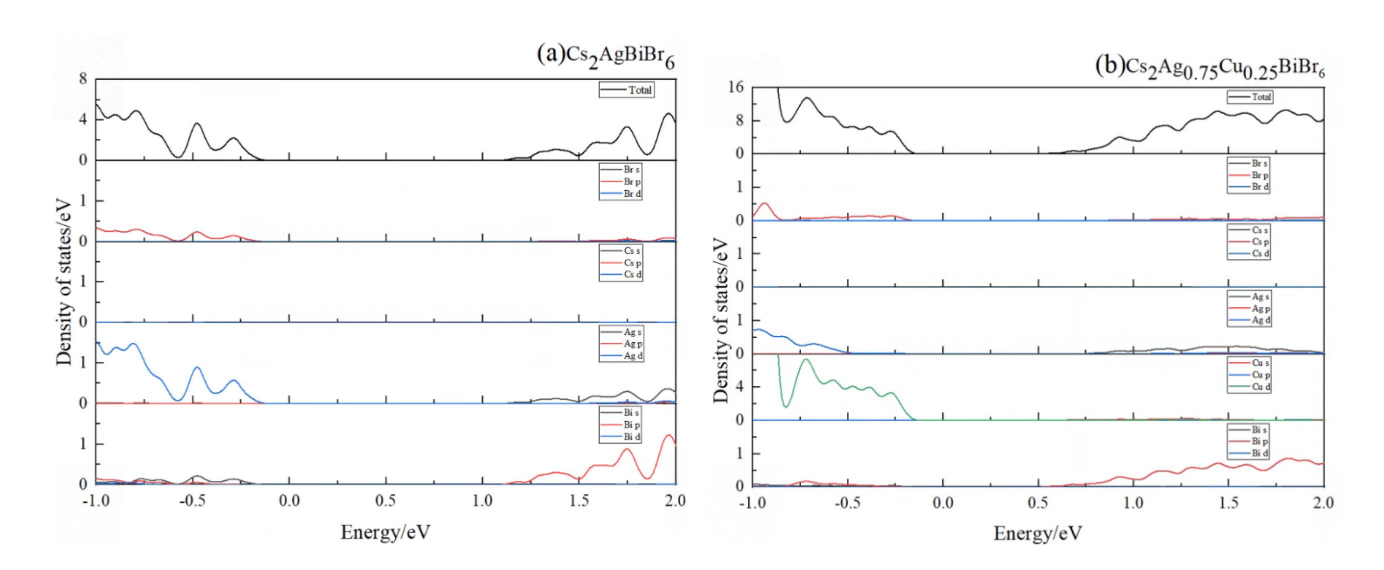


图 2 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的能带结构

Fig.2 Band structures of $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$

3.2 态密度分析

为了进一步了解 Cu^+掺杂对 $Cs_2AgBiBr_6$ 导带底部与价带顶部的影响，本文分别计算 $Cs_2AgBiBr_6$ 和 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的总态密度和分波态密度。图 3（a）为 $Cs_2AgBiBr_6$ 的态密度图，从图中可知，$Cs_2AgBiBr_6$ 价带顶部主要由 Ag4d 轨道提供，导带底部主要由 Bi6p 轨道提供。图 3(b)、图 3(c)、图 4(d)为 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 的态密度图，由图可知，$Cs_2AgBiBr_6$ 晶体在引入 Cu^+离子后，原本主要由 Ag4d 轨道提供的价带顶部改为由 Cu4d 轨道提供，Ag4d 轨道只对价带顶部只提供少部分贡献。带隙缩短的主要原因是由于 Cu^+掺杂比例提高导致由 Bi6p 轨道主要提供的导带底部逐渐靠近费米能级。



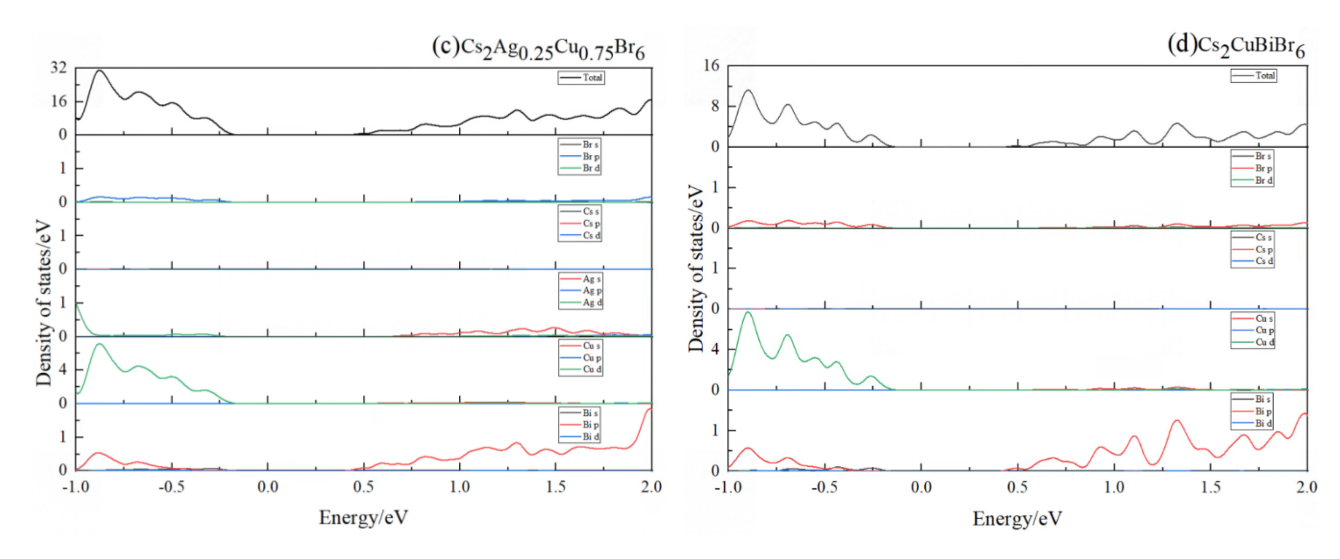


图 3 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 态密度

Fig.3 Densities of states of $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$

4 结论

本文基于密度泛函理论通过第一性原理计算，对 $Cs_2Ag_{1-X}Cu_XBiBr_6$ 晶体结构、电学性能进行理论模拟计算。通过对比 Cu^+ 掺杂 $Cs_2AgBiBr_6$ 前后材料结构、弹性常数、能带结构、态密度得到以下结论：

（1）由于 Cu^+ 半径比 Ag^+ 小，Cu^+ 掺杂取代 $Cs_2AgBiBr_6$ 中的 Ag^+ 后会导致的 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 晶格参数减小，但通过对 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 容差因子和八面体因子计算分析可知，晶格参数的减小并不会破坏 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 晶体的钙钛矿结构。$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 掺杂形成能为负值，说明 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 相比原始晶体材料 $Cs_2AgBiBr_6$ 更加稳定，并且随着 Cu^+ 掺杂的比例提高，晶体的弹性常数会随之提高。根据形变势理论，随着弹性常数的提高 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 将拥有更高的载流子迁移率。

（2）在 Cu^+ 掺杂 $Cs_2AgBiBr_6$ 后形成的 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 与原始材料皆是拥有间接带隙的 P 型半导体，并且 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 相比掺杂前的 $Cs_2AgBiBr_6$ 拥有更小的带隙值。带隙减小是由于 $Cs_2AgBiBr_6$ 掺杂后价带顶部将由 Ag4d 轨道主导变为由 Cu4d 轨道主导，导致 Bi6p 轨道提供的导带底部靠近费米能级。更小的带隙值说明 $Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 比本征材料 $Cs_2AgBiBr_6$ 拥有更优的导电性能。

（3）$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 相比 $Cs_2AgBiBr_6$ 具有更高的稳定性与更优的电学性能，$Cs_2Ag_{1-x}Cu_xBiBr_6$ 可作为半导体辐射探测器材料。

作者贡献声明 潘炀烜负责研究设计、材料仿真建模、材料性能计算、计算数据分析、文章起草与修订；刘义保负责研究设计、理论指导、审阅文章内容与修订。魏强林负责研究设计、理论指导；张子雄和李凯旋负责内容修订。

参考文献

1. Yuan S-Y, Zhao H, Wang Y-T, et al. Research status of all-inorganic perovskite solar cells: A review [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 328: 124299. DOI: 10.1016/j.jssc.2023.124299.
2. Magdalin A E, Nixon P D, Jayaseelan E, et al. Development of lead-free perovskite solar cells: Opportunities, challenges, and future technologies [J]. Results in Engineering, 2023, 20: 101438. DOI: 10.1016/j.rineng.2023.101438.
3. Hasnain S M. Examining the advances, obstacles, and achievements of tin-based perovskite solar cells: a review [J]. Solar Energy, 2023, 262: 111825. DOI: 10.1016/j.solener.2023.111825.
4. Chenna P, Gandi S, Pookatt S, et al. Perovskite white light emitting diodes: A review [J]. Materials Today Electronics,

2023, 5: 100057. DOI: 10.1016/j.mtelec.2023.100057. DOI: 10.1016/j.mtelec.2023.100057.

5. Zhang J, Wang L, Zhang X, et al. Blue light-emitting diodes based on halide perovskites: Recent advances and strategies [J]. Materials Today, 2021, 51: 222-246. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.10.023.
6. Seop Shin Y, Jin Yoon Y, Hyeon Kweon S, et al. Controlling the formation energy of perovskite phase via surface polarity of substrate for efficient pure-blue light-emitting diodes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142707. DOI: 10.1016/j.cej.2023.142707.
7. Liu F, Wu R, Wei J, et al. Recent Progress in Halide Perovskite Radiation Detectors for Gamma-Ray Spectroscopy [J]. ACS Energy Letters, 2022, 7(3): 1066-1085. DOI: 10.1021/acsenergylett.2c00031.
8. Zhang Z, Chung C-C, Huang Z, et al. Towards radiation detection using $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite single crystals [J]. Materials Letters, 2020, 269: 127667. DOI: doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127667.
9. Hany I, Yang G, Phan Q V, et al. Thallium lead iodide ($TlPbI_3$) single crystal inorganic perovskite: Electrical and optical characterization for gamma radiation detection [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 121: 105392. DOI: doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105392.
10. Stoumpos C C, Malliakas C D, Peters J A, et al. Crystal Growth of the Perovskite Semiconductor $CsPbBr_3$: A New Material for High-Energy Radiation Detection [J]. Crystal Growth & Design, 2013, 13(7): 2722-2727. DOI: doi.org/10.1021/cg400645t.
11. 张育育,杨智,盛亮等.卤化铅钙钛矿闪烁体的 X 射线成像性能模拟[J].核技术,2022,45(12):120202. DOI：10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.120202.
ZHANG Yuyu,YANG Zhi,SHENG Liang,et al.Simulation of X-ray imaging property of halide lead perovskite scintillators[J].NUCLEAR TECHNIQUES,2022,45(12):120202. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.120202.
12. Yakunin S, Dirin D N, Shynkarenko Y, et al. Detection of gamma photons using solution-grown single crystals of hybrid lead halide perovskites [J]. Nature Photonics, 2016, 10(9): 585-589. DOI: 10.1038/nphoton.2016.139.
13. Wei H, Desantis D, Wei W, et al. Dopant compensation in alloyed $CH_3NH_3PbBr_{3-x}Cl_x$ perovskite single crystals for gamma-ray spectroscopy [J]. Nature Materials, 2017, 16(8): 826-833. DOI: 10.1038/nmat4927.
14. He Y, Matei L, Jung H J, et al. High spectral resolution of gamma-rays at room temperature by perovskite $CsPbBr_3$ single crystals [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1609. DOI: 10.1038/s41467-018-04073-3.
15. He Y, Petryk M, Liu Z, et al. $CsPbBr_3$ perovskite detectors with 1.4% energy resolution for high-energy γ-rays [J]. Nature Photonics, 2021, 15(1): 36-42. DOI: doi.org/10.1038/s41566-020-00727-1.
16. Neelu N, Pandey N, Chakrabarti S. Synthesis, structural and optical properties of lead free $Cs_2CuBiCl_6$: A potential & promising eco-friendly double perovskite for solar cell applications [J]. Optical Materials, 2023, 143: 114250. DOI: 10.1016/j.optmat.2023.114250.
17. Chand Yadav S, Srivastava A, Manjunath V, et al. Properties, performance and multidimensional applicatio ns of stable lead-free $Cs_2AgBiBr_6$ double perovskite [J]. Materials Today Physics, 2022, 26: 100731. DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100731.
18. Zhang Z, Cao D, Huang Z, et al. Gamma-Ray Detection Using Bi-Poor $Cs_2AgBiBr_6$ Double Perovskite Single Crystals [J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(8): 2001575. DOI: 10.1002/adom.202001575.
19. Jiao Y, Zhang S, Yang Z, et al. Indirect-to-direct band gap transition and optical properties of metal alloying of $Cs_2AgM_xBr_6$ (M = Bi, In, Sb): Insights from the first principles [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2019, 1148: 55-59. DOI: 10.1016/j.comptc.2018.12.007.
20. Pantaler M, Olthof S, Meerholz K, et al. Bismuth-Antimony mixed double perovskites $Cs_2AgBi_{1-x}Sb_xBr_6$ in solar cells [J]. MRS Advances, 2019, 4(64): 3545-3552. DOI: 10.1557/adv.2019.404.
21. Chen H, Zhang C-R, Liu Z-J, et al. Optoelectronic properties of Rb-doped inorganic double perovskite $Cs_2AgBiBr_6$ [J]. Chemical Physics Letters, 2021, 771: 138501. DOI: 10.1016/j.cplett.2021.138501.
22. De A, Das S, Mondal N, et al. Highly Luminescent Violet- and Blue-Emitting Stable Perovskite Nanocrystals [J]. ACS Materials Letters, 2019, 1(1): 116-22. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00101
23. Ma X, Chen J, Zhou M, et al. Study on the performance of $CuBr_2$ doped $Cs_2AgBiBr_6$ perovskite solar cells with

carbon electrode and without a hole-transporting layer [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 164: 107618. DOI: 10.1016/j.mssp.2023.107618.

24. Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set [J]. Physical review B, Condensed matter, 1996, 54(16): 11169-11186. DOI: 10.1103/physrevb.54.11169.
25. Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868. DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.
26. Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method [J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.
27. Chrafih Y, Al-Hattab M, Rahmani K. Thermodynamic, optical, and morphological studies of the Cs_2AgBiX_6 double perovskites (X = Cl, Br, and I): Insights from DFT study [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 960: 170650. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170650.
28. Hu D-Y, Zhao X-H, Tang T-Y, et al. First-principles study on the structural, elastic, electronic and optical properties of lead-free double perovskites Cs_2CuBiX_6 (XI, Br, Cl) [J]. Materials Today Communications, 2021, 29: 102842. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102842.
29. Saci H, Bouabdallah B, Benseddik N, et al. Optoelectronic properties and lattice thermal conductivity of Cs_2CuBiX_6 (X = F, Cl, Br, I) double perovskites: Thermodynamic and ab initio approaches [J]. Computational Condensed Matter, 2023, 35: e00791. DOI: 10.1016/j.cocom.2023.e00791.
30. 孟钢, 叶雨琪, 范黎明, 等. 卤化物钙钛矿射线探测器材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(11): 1203. DOI: 10.15541/jim20190394.
MENG Gang, YE Yuqi, FAN Liming, et al. Recent Progress of Halide Perovskite Radiation Detector Materials[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(11): 1203. Recent Progress of Halide Perovskite Radiation Detector Materials [J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(11): 1203. DOI: 10.15541/jim20190394.
31. Li C-H, Lu X, Ding W-Z, et al. Formability of ABX_3 (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites [J]. Acta crystallographica Section B, Structural science, 2008, 64Pt 6: 702-707. DOI: 10.1107/S0108768108032734.
32. Chapa Pamodani Wanniarachchi W A, Eidsvåg H, Arunasalam T, et al. $Cs_2AgBiBr_6$ as a mixed anion perovskites for photovoltaic applications: A first-principle study [J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 64: 1783-1788. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.06.063.
33. Bellakhdar T, Nabi Z, Bouabdallah B, et al. Ab initio study of structural, electronic, mechanical and optic al properties of the tetragonal Cs2AgBiBr6 halide double perovskite [J]. Applied Physics A, 2022, 128(2): 155. DOI: 10.1007/s00339-022-05276-8.
34. Mcclure E T, Ball M R, Windl W, et al. Cs_2AgBiX_6 (X = Br, Cl): New Visible Light Absorbing, Lead-F ree Halide Perovskite Semiconductors [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5): 1348-1354. DOI: 10.1021/a cs.chemmater.5b04231.
35. Vajeeston P, Fjellvåg H. First-principles study of structural stability, dynamical and mechanical properties of Li_2FeSiO_4 polymorphs [J]. RSC Advances, 2017, 7(27): 16843-16853. DOI: 10.1039/c6ra26555c.
36. Bardeen J, Shockley W. Deformation Potentials and Mobilities in Non-Polar Crystals [J]. Physical Review, 1950, 80(1): 72-80. DOI: doi.org/10.1103/PhysRev.80.72.
37. Feng H-J, Deng W, Yang K, et al. Double Perovskite Cs_2BBiX_6 (B = Ag, Cu; X = Br, Cl)/TiO2 Heterojunction: An Efficient Pb-Free Perovskite Interface for Charge Extraction [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(8): 4471-4480. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00138.